

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194134

(P2002-194134A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2 4 F 0 7 4
	C E S		C E S 5 H 0 2 1
H 0 1 G 9/02		H 0 1 G 9/02	3 0 1
	3 0 1	H 0 1 M 2/16	P
H 0 1 M 2/16		C 0 8 L 23:00	

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-398140 (P2000-398140)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 山口 睦子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72) 発明者 山村 隆

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムとその製造方法とその利用

(57) 【要約】

【課題】 高強度と高空孔率とを有し、例えば、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第2のポリマー1～40重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】高分子量ポリオレフィン樹脂 60～99 重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第 2 のポリマー 1～40 重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第 2 のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 2】高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量 1.0×10^6 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも 30 重量%含むものである請求項 1 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 3】第 2 のポリマーが水溶性ポリマーである請求項 1 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 4】水溶性ポリマーがポリビニルアルコール樹脂である請求項 2 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 5】第 2 のポリマーがポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートである請求項 1 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 6】第 2 のポリマーがポリメタクリル酸メチルである請求項 1 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 7】第 2 のポリマーがポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル又はポリシロキサンから選ばれるポリマーである請求項 1 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 8】高分子量ポリオレフィン樹脂 60～99 重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第 2 のポリマー 1～40 重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第 2 のポリマーの一部又は全部を抽出、除去して得られる多孔質フィルム。

【請求項 9】高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量 1.0×10^6 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも 30 重量%含むものである請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 10】第 2 のポリマーが水溶性ポリマーである請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 11】水溶性ポリマーがポリビニルアルコール樹脂である請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 12】第 2 のポリマーがポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートである請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 13】第 2 のポリマーがポリメタクリル酸メチ

ルである請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 14】第 2 のポリマーがポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル又はポリシロキサンから選ばれるポリマーである請求項 8 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 15】請求項 8 から 14 のいずれかに記載の多孔質フィルムからなるセパレータ。

10 【請求項 16】請求項 15 に記載のセパレータを用いてなる電池。

【請求項 17】請求項 15 に記載のセパレータを用いてなるキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池やキャパシタにおけるセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関し、詳しくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂と所定の第 2 のポリマーとの樹脂組成物からなり、高強度と高空孔率とを有し、例えば、電池やキャパシタのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関する。更に、本発明は、そのような多孔質フィルムをセパレータとして用いてなる電池やキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、種々の電池が実用に供されているが、最近、電子機器のコードレス化等に対応するために、軽量で、高起電力、高エネルギーを得ることができ、しかも、自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートブックパソコン用として、多量に用いられており、更に、今後、電気自動車用バッテリーや燃料電池の補助電源として期待されており、同時に、更なる高容量化が求められている。

30 【0003】このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。他方、正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

40 【0004】一般に、このようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間に、それら電極間の直接接触による短絡を防止するためにセパレータが設けられている。このようなセパレータとしては、通常、正極負極間のイオンの透過性を確保するために、多数の微細孔を有する多孔質フィルムが用いられているが、このようなセパレータ用多孔質フィルムには、電池特性に 50 関係して、種々の特性が要求され、なかでも、高強度で

高空孔率を有することが強く求められている。

【0005】このように、多孔質フィルムが高強度であることは、電池の組立作業性の向上や内部短絡不良率の低下に貢献し、更には、セパレータの薄膜化による容量の向上に繋がる。また、多孔質フィルムが高空孔率を有することは、フィルムのイオン透過性を高め、充放電特性、特に、高レート時の充放電特性を向上させる。

【0006】このような多孔質フィルムの製造方法として、例えば、特開平9-87413号公報には、超高分子量ポリエチレンを溶媒中で加熱、溶解し、これをゲル状シートに成形した後、このシートを延伸し、脱溶媒する方法が記載されている。しかし、このような方法によれば、得られる多孔質フィルムの空孔率は、精々40%程度であるので、一層、高空孔率を有する多孔質フィルムが求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、例えば、電池やキャパシタのためのセパレータとして用いるための多孔質フィルムにおける上述した問題を解決するためになされたものであって、高強度と高空孔率とを有し、例えば、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、このような多孔質フィルムからなるセパレータを用いてなる電池やキャパシタを提供することを目的とする。

【0008】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第2のポリマー1～40重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法が提供される。

【0009】また、本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第2のポリマー1～40重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去して得られる多孔質フィルム。

【0010】更に、本発明によれば、上記多孔質フィルムからなるセパレータと、このようなセパレータを用いてなる電池やキャパシタが提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明による多孔質フィルムの製

造方法は、高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第2のポリマー1～40重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去するものである。

【0012】本発明において、上記高分子量ポリオレフィン樹脂は、超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも30重量%含み、好ましくは、50～100重量%の範囲で含む。高分子量ポリオレフィン樹脂における超高分子量ポリオレフィン樹脂の割合が30重量%よりも少ないときは、得られる多孔質フィルムが十分な強度をもたない。

【0013】本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、 1.0×10^6 以上の重量平均分子量を有する。即ち、本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ の範囲にあり、好ましくは、 $1.5 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7$ の範囲にある。このような超高分子量ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができる。しかし、なかでも、本発明においては、特に、超高分子量ポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。

【0014】ポリオレフィン樹脂において、超高分子量ポリオレフィン樹脂以外のポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が、通常、 1.0×10^6 未満、 1.0×10^4 以上のものであり、好ましくは、重量平均分子量が $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ の範囲であるものである。このようなポリオレフィン樹脂としても、上述したと同じく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができるが、なかでも、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

【0015】本発明において、高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性である第2のポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のような水溶性樹脂のほか、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートやポリメタクリル酸メチル等を挙げることができる。更に、これら以外にも、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル又はポリシロキサン等のような鎖状ポリマーを挙げることができる。

【0016】上記ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)ア

クリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリエチレンプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートを含むものとし、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味するものとする。このようなポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートの好ましい具体例として、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレートを挙げることができる。また、ポリアルキレンオキシドは、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンプロピレンオキシドを含むものとする。

【0017】本発明によれば、このように、高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%とこのような第2のポリマー1～40重量%を高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することによって、高強度と高空孔率とを有し、例えば、電池やキャパシタのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムを得ることができる。

【0018】本発明において、前駆体多孔質フィルムは、上記高分子量ポリオレフィン樹脂60～99重量%と上記ポリマー1～40重量%の樹脂組成物からなり、好ましくは、高分子量ポリオレフィン樹脂65～95重量%と上記ポリマー5～35重量%の樹脂組成物からなる。樹脂組成物において、上記ポリマーの割合が1重量%よりも少ないときは、目的とする高空孔率の多孔質フィルムを得ることができず、他方、第2のポリマーの割合が40重量%よりも多いときは、高分子量ポリオレフィン樹脂との相溶性、従って、分散性が悪くなるので、得られる前駆体多孔質フィルムが均質性に劣り、延いては、均質な多孔質フィルムを得ることができない。

【0019】本発明によれば、前駆体多孔質フィルム、従って、これより得られる多孔質フィルムは、その望ましい特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の種々の添加剤や、また、得られるセパレータの特性を改善するために、その他の樹脂を適宜に含んでもよい。

【0020】本発明による多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂とこの高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒に可溶性の第2のポリマーを高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒して前駆体多孔質フィルムを得、この後、更に、この多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することによって得ることができる。

【0021】上記高分子量ポリオレフィン樹脂の良溶媒としては、上記高分子量ポリオレフィン樹脂をよく溶解

すると共に、凝固点が -10°C 以下であることが好ましく、特に、限定されるものではないが、本発明においては、凝固点が -10°C から -45°C の範囲のものが好ましく用いられる。そのような溶媒の好ましい具体例として、例えば、デカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式炭化水素や、凝固点がこれらに対応する鉱油留分を挙げることができる。しかし、なかでも、流動パラフィンのような不揮発性溶媒が好ましく、特に、凝固点が -15°C 以下であり、 40°C における動粘度が 65 c s t 以下の不揮発性溶媒が好ましく用いられる。

【0022】上記混練物を調製するに際して、用いる溶媒の量は、特に、限定されるものではないが、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解し、第2のポリマーとの混練において、適度な分子鎖の絡み合いが生じ、また、得られたシートが圧延及び／又は延伸し得るように、通常、混練物の70～95重量%の範囲が好ましい。得られたシートを圧延及び／又は延伸する際に、シートに含まれる溶媒の量が少なすぎるときは、延伸応力が高くなって、延伸自体が困難となり、他方、溶媒の量が多すぎるときは、シートが自立性に乏しく、延伸が困難となる。

【0023】本発明によれば、上記混練物は、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解させ、これにポリマーを加え、混練することによって得ることができ、また、高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーを溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させながら、混練することによっても得ることができる。

【0024】超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖を相互に十分に絡み合わせるために、ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒とからなる混合物は、高い剪断力を作用させつつ、混練することが好ましい。従って、本発明によれば、ポリオレフィン樹脂と溶媒との溶液状混合物の混練には、通常、混合物に強い剪断力を与えることができるニーダや二軸押出機等が好ましく用いられる。

【0025】本発明においては、上記混合物の混練は、特に、限定されるものではないが、通常、 $115\sim 185^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行なわれる。混練温度が低すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が溶媒中に溶解、拡散しないので、それ自体の分子鎖やポリマーの分子鎖との十分な絡み合いを形成することができず、延いては、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。しかし、混練温度が高すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が分解し、分子量の低下が起こるので、同様に、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。

【0026】次いで、本発明によれば、このようにして得られた高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒との混練物をその溶媒の凝固点以下の温度まで冷却すると共に、ゲル状シートに成形する。ここに、本発明によ

れば、混練物を冷却しながら、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させると共に、ゲル状シートに成形してもよく、また、混練物をシートに成形した後、これを冷却して、ゲル状シートとすると共に、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させてもよい。このように、混練物をゲル状シートに成形するには、例えば、押出成形法によってもよく、また、簡単には、予め冷却した一對の圧延ロールや一對の金属板の間で冷却、シート化してもよい。

【0027】ゲル状シートの厚みは、特に、限定されるものではないが、通常、3～20mmの範囲が好ましい。

【0028】次いで、本発明によれば、このようにして得られたゲル状シートを所定の条件に従って、圧延し、延伸し、脱溶媒して、前駆体多孔質フィルムを得る。

【0029】本発明によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂の融点をMとすると、上記ゲル状シートを(M+5)℃から(M-30)℃の範囲の温度で圧延及び／又は延伸して、前駆体延伸フィルムを得る。ここに、上記ゲル状シートの延伸は、一軸延伸でもよく、二軸延伸でもよく、また、二軸延伸は、逐次又は同時二軸延伸のいずれによってもよいが、同時二軸延伸が好ましい。

【0030】本発明において、圧延倍率及び延伸倍率は、それぞれ圧延又は延伸の処理の前後の厚み比から算出される面積倍率であり、本発明によれば、このような圧延倍率と延伸倍率の積にて総延伸倍率が定義される。

【0031】本発明によれば、総延伸倍率は大きいほど、高強度化及び薄膜化の観点から望ましく、通常、25倍以上である。上限は、通常、400倍である。

【0032】次いで、このように得られた延伸フィルムを脱溶媒処理して、前駆体多孔質フィルムとする。この脱溶媒処理に用いる溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の易揮発性のものが好ましく用いられる。これらの溶剤は、前記混練物の調製に用いた溶媒に応じて適宜に選ばれる。

【0033】延伸フィルムを脱溶媒処理するには、例えば、延伸フィルムを上記脱溶媒処理用溶剤に浸漬し、延伸フィルム中の残留溶媒と置換した後、乾燥して、除去すればよい。

【0034】次いで、本発明によれば、この前駆体多孔質フィルムから上記第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去して、本発明による多孔質フィルムを得る。前駆体多孔質フィルムから第2のポリマーを抽出、除去するには、高分子量ポリオレフィン樹脂の貧溶媒であって、且つ、第2のポリマーをよく溶解するものが抽出溶媒として用いられる。従って、この抽出溶媒は、第2のポリマーに応じて、適宜に選ばれる。

【0035】例えば、第2のポリマーが前述したような水溶性ポリマーであるときは、抽出溶媒としては、例えば、水や、また、メタノール、エタノール等のような脂肪族低級アルコールが用いられ、また、第2のポリマーがポリメタクリル酸メチルのような非晶性ポリマーであるときは、抽出溶媒としては、例えば、アセトンやメチルエチルケトン等のような低級脂肪族ジアルキルケトンが用いられる。

【0036】また、第2のポリマーがポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートや、又はポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル又はポリシロキサンから選ばれるポリマーであるときは、抽出溶媒としては、例えば、水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルオキサゾリン等のカーボネート類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル類、メタノール、エタノール等の脂肪族低級アルコール類を挙げることができる。これらの溶媒は単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0037】前駆体多孔質フィルムから第2のポリマーを抽出、除去するには、例えば、前駆体多孔質フィルムを上記溶媒に浸漬して、第2のポリマーをこの溶媒中に溶解させればよく、また、抽出の温度や時間を適宜に調節し、抽出前後の重量や赤外線(IR)吸収スペクトルの変化をモニタすることによって、第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去することができる。

【0038】更に、本発明によれば、このようにして得られた多孔質フィルムの熱収縮を防止し、又は低減するために、熱処理(ヒートセット)してもよい。また、この熱処理は、前駆体多孔質フィルムについて行なってもよい。この熱処理は、通常、(前駆体)多孔質フィルムの全周囲を固定して、加熱ロールに接触させたり、又は乾燥器内に放置して行なうのが好ましく、その温度は、通常、110～140℃の範囲であり、その時間は、通常、10分乃至2時間の範囲である。本発明によれば、必要に応じて、熱処理を2段で行なってもよい。

【0039】本発明によれば、多孔質フィルムの厚みは、混練物からのゲル状シートの厚みのほか、これを圧延及び／又は延伸する際の圧延及び／又は延伸倍率によって調整することができるが、本発明による多孔質フィルムを、例えば、電池用セパレータとして用いる場合には、その厚みは、通常、1～100μm、好ましくは、2～50μmの範囲であり、空孔率は、20～80%の範囲であり、通気度は、100～900秒/100mL

の範囲であり、突き刺し強度は、 $25\mu\text{m}$ 当りに 3N 以上、 BJH 法で測定した平均孔径は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ の範囲である。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、用いた樹脂の融点や、得られた多孔質フィルムの特性は、次のようにして評価した。

【0041】（樹脂の重量平均分子量）ゲル浸透クロマトグラフ（ウォーターズ社製、GPC-150C）を用い、溶媒に α -ジクロロベンゼンを、また、カラムとしてShodex-80M（昭和電工（株）製）を用いて、温度 135°C で測定した。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行なった。分子量はポリスチレンを基準として算出した。

【0042】（樹脂の融点）示差走査熱量計（DSC）のオンセット温度を樹脂の融点とした。測定は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で行なった。

（多孔質フィルムの厚み） $1/10000\text{mm}$ シッケネスゲージによる測定と多孔質フィルムの断面の 1000 倍走査型電子顕微鏡写真に基づいて求めた。

（空孔率）多孔質フィルムの単位面積 $S(\text{cm}^2)$ 当たりの重量 $W(\text{g})$ 、平均厚み $t(\text{cm})$ 及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ から次式にて算出した。

【0043】空孔率（％）＝ $(1 - (100W/S/t/d)) \times 100$

【0044】（多孔質フィルムの突き刺し強度）カトーテック（株）製圧縮試験機KES-G5を用いて、突き刺し試験を行なった。得られた荷重変位曲線から最大荷重を読み取り、膜厚 $25\mu\text{m}$ 当たりの突き刺し強度を求めた。針は直径 1.0mm 、先端の曲率半径 0.5mm のものを、 $2\text{cm}/\text{秒}$ の速度で行なった。

【0045】（多孔質フィルムの平均孔径）（株）島津製作所製の窒素吸脱着方式の比表面積・細孔分布測定器ASAP2010を用いて、 BJH 法にて測定した孔径分布から平均孔径を求めた。

【0046】実施例1

重量平均分子量 2.0×10^6 、融点 136°C の超高分子量ポリエチレン樹脂12.0重量部とポリエチレングリコールジメタクリレート（日本油脂（株）製ブレンマーPDE-400）3重量部を流動パラフィン（ 40°C における動粘度 59cst 、以下、同じ。）85重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、 160°C で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め -20°C に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み 5mm のゲル状シートを得た。

【0047】次いで、このゲル状シートを 120°C の温度で厚みが 0.8mm になるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 125°C の温度で縦横 3.5×3.5 倍に同時

二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を 127°C で20分間、熱処理して、前駆体多孔質フィルムを得た。

【0048】次に、この前駆体多孔質フィルムをエチレンカーボネートに浸漬して、前駆体多孔質フィルムからポリエチレングリコールジメタクリレートの全量を抽出除去して、本発明による多孔質フィルムを得た。上記前駆体多孔質フィルムとこれより得られた本発明による多孔質フィルムの厚み、空孔率、突き刺し強度及び平均孔径を表1に示す。

【0049】実施例2

重量平均分子量 1.2×10^6 、融点 135°C の超高分子量ポリエチレン樹脂13.5重量部とポリビニルアルコール樹脂1.5重量部を流動パラフィン（ 40°C における動粘度 59cst 、以下、同じ。）85重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、 160°C で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め -20°C に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み 5mm のゲル状シートを得た。

【0050】次いで、このゲル状シートを 120°C の温度で厚みが 0.8mm になるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 125°C の温度で縦横 3×3 倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒して、前駆体多孔質フィルムを得た。

【0051】次に、この前駆体多孔質フィルムをエタノールに浸漬して、多孔質フィルムから上記ポリビニルアルコール樹脂の半量を抽出除去して、本発明による多孔質フィルムを得た。上記前駆体多孔質フィルムとこれより得られた本発明による多孔質フィルムの厚み、空孔率、突き刺し強度及び平均孔径を表1に示す。

【0052】実施例3

重量平均分子量 1.2×10^6 、融点 135°C の超高分子量ポリエチレン樹脂14.5重量部とポリメタクリル酸メチル0.5重量部を流動パラフィン（ 40°C における動粘度 59cst 、以下、同じ。）85重量部に加え、スラリーとし、これを二軸押出機に仕込み、 160°C で加熱、混練し、ダイスから厚み 5mm のシートに押し出し、これを急冷して、ゲル状シートを得、これを実施例1と同じ条件で圧延、同時二軸延伸、脱溶媒した後、 115°C で20分間、熱処理を行なって、前駆体多孔質フィルムを得た。

【0053】次に、この前駆体多孔質フィルムをアセトンに浸漬して、前駆体多孔質フィルムからポリメタクリル酸メチルの全量を抽出除去して、本発明による多孔質フィルムを得た。上記前駆体多孔質フィルムとこれより得られた本発明による多孔質フィルムの厚み、空孔率、突き刺し強度及び平均孔径を表1に示す。

【0054】比較例1

重量平均分子量 2.0×10^6 、融点 136°C の超高分子量ポリエチレン樹脂15.0重量部を流動パラフィン85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、 160°C で1時間加熱し、混練りした。得られた混練物を予め 20°C に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0055】次いで、このゲル状シートを 120°C の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 125°C の温度で縦横3.5×3.5倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を 130°C で20分間、熱処理して、多孔質フィルムを得た。

【0056】このようにして得られた多孔質フィルムの厚み、空孔率、突き刺し強度及び平均孔径を表1に示す。

【0057】比較例2

重量平均分子量 2.0×10^6 、融点 136°C の超高分子量ポリエチレン樹脂7.5重量部とポリエチレングリコー*

*ルジメタクリレート（新中村化学工業（株）製NKエステル9G）7.5重量部を流動パラフィン85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、 160°C で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め 20°C に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0058】次いで、このゲル状シートを 120°C の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 125°C の温度で縦横3.5×3.5倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒して、前駆体多孔質フィルムを得た。

【0059】この前駆体多孔質フィルムをエチレンカーボネートに浸漬したところ、前駆体多孔質フィルムに不均一に分散していた上記ポリエチレングリコールジメタクリレートが抽出されて、直径数mmの孔のあいた多孔質膜となった。

【0060】

【表1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
厚み (μm)					
前駆体フィルム	20	16	17	—	
多孔質フィルム	19	16	17	15	不均一
空孔率 (%)					
前駆体フィルム	42	47	49	—	
多孔質フィルム	54	50	51	43	—
突き刺し強度 (N)					
前駆体フィルム	6	7	7	—	
多孔質フィルム	5	6	7	6	—
平均孔径 (μm)					
前駆体フィルム	0.020	0.015	0.015	—	
多孔質フィルム	0.020	0.020	0.015	0.020	—

【0061】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、第2のポリマーが高分子量ポリオレフィン樹脂中に均質に分散した前駆体多孔質フィルムを得、これより第2のポリマーの一部又は全部を抽出、除去するので、得られる多孔質フィルムは、高強度と高空孔率を有し、例え

ば、電池やキャパシタのセパレータとして好適に用いることができる。また、本発明の方法によれば、第2のポリマーの抽出条件を調節することによって、第2のポリマーの抽出割合を任意に調節することができ、延いては、空孔率を任意に調節することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// C 08 L 23:00

識別記号

F I

H 01 G 9/00

ターコード (参考)

3 0 1 C

(72) 発明者 能見 俊祐
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

F ターム (参考) 4F074 AA17 AA24 AA26 AA38 AA42
AA45 AA48 AA53 AA76 AA96
AB01 AB03 AD01 AD11 CB03
CB17 CB27 CB28 CC02X
CC03X CC04X CC07Y CC22X
CC29Y CC32Y DA02 DA03
DA08 DA23 DA49
5H021 BB01 BB04 BB05 BB13 CC00
EE03 EE04 EE05 EE06 EE08
EE10 HH01 HH07